

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.01.008

# 乳化炸药含碳组分的选择与应用<sup>\*</sup>

彭云昆 谢元丽 董绍煜 李小强 王庆兰  
云南安宁化工厂有限公司(云南昆明,650300)

[摘 要] 结合碳元素在乳化炸药爆炸过程中放热量较大、含碳键和基团较易受激发形成活性粒子、极易在爆炸反应中形成新的活化中心、生成大量气体等特点,对炸药能量释放特性的内在规律进行分析,使乳化炸药配方设计变得直接、简单、实用。应用结果表明,采用含有含碳活性基团和含碳键的长链蜡油混合物作为添加剂,代替部分复合蜡,当添加剂使用比例(质量分数)达到 25% 及以上时,乳化炸药的爆轰性能显著提高。

[关键词] 乳化炸药;含碳组分;长链蜡油混合物

[分类号] TD235.2<sup>+1</sup>;TQ564

## Selection and Application of Carbonaceous Components in Emulsion Explosives

PENG Yunkun, XIE Yuanli, DONG Shaoyu, LI Xiaoqiang, WANG Qinglan  
Yunnan Anning Chemical Industry Co., Ltd. (Yunnan Kunming, 650300)

[ABSTRACT] In accordance with characteristics that the carbon has a higher heat release during the explosion of the emulsion explosive, the carbon bond bearing and the radical group are easily stimulated to form active particles, the new activation center can be easily formed during the explosive reaction, and a large amount of gas can be generated during the reaction process, the inherent law of energy release characteristics of explosive is explained and analyzed, which makes the formulation design of emulsion explosive direct, simple and practical. Actual application result shows that detonation performance of emulsion explosive is significantly improved when the mass fraction of composite wax reaches 25% or more when the long-chain wax oil mixture containing carbonaceous active group and bond is used as additive.

[KEYWORDS] emulsion explosive; carbonaceous components; long-chain wax-oil mixture

### 引言

乳化炸药是由多种物质组成的复杂混合体系,除含有碳、氢、氧、氮等元素外,还含有数量不等的钠、铝、镁、钾、硅、铁和硫等其他元素<sup>[1]</sup>。为了研究乳化炸药的配方,人们根据炸药爆炸过程中的化学反应机理,提出了氧平衡理论。氧平衡理论认为,炸药的爆炸反应过程实质上是炸药中氧化剂与可燃剂进行急剧化学反应、生成新产物、并放出大量热量的氧化还原过程。只有当可燃剂完全被氧化时,释放的能量才最大<sup>[2]</sup>,爆破或做功的效果也最好。由于氧平衡需要明确炸药中各组分、元素的含量,对于组分复杂、油相材料分子结构变化多端、且含有一定水的乳化炸药而言,氧平衡的计算不易准确进行<sup>[3]</sup>。

针对多元混合炸药的配方设计,云主惠<sup>[4]</sup>认为,可用炸药中主要的氧化剂和可燃剂按二元混合物的计算方法进行快速筛选,以确定较优的氧化剂和可燃剂组分。韦秉旭等<sup>[5]</sup>认为,在进行乳化炸药的配方设计时,应选择其中一个较基本的示性数——爆热作为配方设计的目标,这样可以使问题大大简化,更加符合工业炸药的实际应用。宋锦泉等<sup>[6-7]</sup>认为,设计乳化炸药配方时,必须兼顾爆热和爆容这两个参数。在考虑提高乳化炸药爆轰性能的过程中,把乳化炸药中碳元素作为配方设计的主体,则可兼顾上述观点。

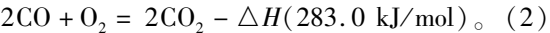
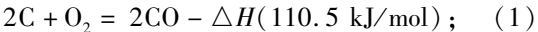
### 1 乳化炸药的含碳组分的选择

作为乳化炸药中的重要组成,碳元素在乳化炸

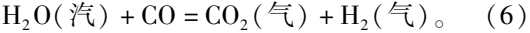
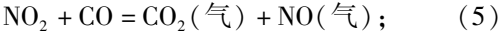
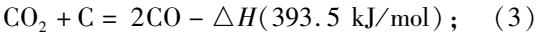
<sup>\*</sup> 收稿日期:2020-04-29  
第一作者:彭云昆(1972 - ),男,高级工程师,从事工业炸药技术管理及研究工作。E-mail:pyk2003@163.com

药爆炸过程中具有以下特点:

- 1)碳元素与氧元素的主反应进行得比较充分,且化学平衡常数较小,反应速度进行得较快。
- 2)当炸药中的氧将碳完全氧化为 CO<sub>2</sub> 时,放出的热量最多,为最大放热反应<sup>[1]</sup>,如式(1)、式(2)。也就是说,只要适当调整和改变炸药中含碳组分的数量,即可改变炸药的爆轰能量,使得炸药的爆轰性能随之发生变化。



3)碳元素在爆炸反应时的中间产物 CO 的燃烧是支链反应,干燥的 CO 和 O<sub>2</sub> 的混合气体可以生成活化的自由氧原子,成为爆炸反应中新的活化中心<sup>[8-9]</sup>;另外,CO 的强氧化性使得初始爆炸产物(如 NO<sub>2</sub>、NO、NH<sub>3</sub>、C 以及水蒸气等)发生二次或多次链反应<sup>[7]</sup>,如反应(3)~反应(6)。在生成大量气体产物的同时释放出新的能量,确保了爆轰波的持续传播。



4)在乳化炸药中,碳元素主要以含碳的键和基团形式存在,如 C≡C、C=C、C=O、C≡N、C—H、C—O—C、C=N 等。这部分键和基团的键能较低,在外力作用下容易断裂,生成活性粒子<sup>[10]</sup>,有利于提高炸药的初始爆轰感度,缩短爆轰反应区宽度。

在乳化炸药中,含碳组分主要由复合油相提供。复合油相的红外光谱图(图1)表明,复合油相主要由烯烃(C=C)、脂肪族酯官能团(COOR)、长链脂肪烃油脂(脂类)等基团构成。这部分物质构成乳化炸药的连续相,其分子结构、组成等受油源、油

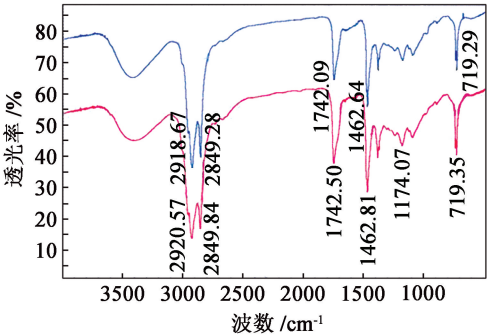


图 1 乳化炸药用复合油相的红外光谱图  
Fig.1 Infrared spectrum of composite oil phase for emulsion explosives

品的炼制形式等影响较大,一直以来都是导致乳化炸药产品质量波动的主要因素。

乳化炸药含碳组分的设计有利于改善油相材料的分子结构和物化指标,对于提高乳化炸药的初始爆轰感度、爆轰性能、储存期稳定性等有比较重要的意义。

表 1 是乳化炸药的一个组分范例。可以看出,1 kg 乳化炸药中含有的氧约为 11.393 8 mol,碳为 0.051 8 mol,氢为 0.547 0 mol,氮为 3.633 8 mol;氧明显过量,此时会导致炸药中的碳、氢、氮等元素按照 Brinklev-Wilson 规则,直接氧化成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 NO<sub>2</sub> 等化学性质比较稳定的物质,不利于发生二次反应以释放新能量来推动爆轰波的成长。因此,需引入含碳键和基团等高燃烧热的活性基团,以提高炸药爆轰能量。

云主惠<sup>[4]</sup>根据生成的键能加和法的规律,计算出不同键和基团的燃烧热,如表 2 所示。其中,C≡C、C=C、C—C、C—H、C—O、C—N 等含碳键和基团的燃烧热明显高于其他键和基团的燃烧热;在乳化炸药中引入以上键和基团,有利于炸药的能量输出。

表 1 乳化炸药组分配比及元素组成

Tab.1 Components and element composition of some kind of emulsion explosive

组分	分子式	摩尔质量/ (g·mol <sup>-1</sup> )	质量分数/ %	1 kg 炸药中组分 物质的量/mol	1 kg 炸药中元素物质的量/mol			
					C	H	O	N
硝酸铵	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80	75.98	9.497 5	0	0.474 9	5.698 5	3.324 1
硝酸钠	NaNO <sub>3</sub>	85	7.50	0.882 4	0	0	0.498 3	0.308 8
水	H <sub>2</sub> O	18	10.32	5.733 3	0	0.637 0	5.096 3	0
复合蜡	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>18</sub>	680	4.45	0.065 4	0.032 3	0.005 4	0.027 7	0
Span80	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub>	428	1.20	0.028 0	0.018 8	0.002 9	0.063 0	0
高分子分散剂	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>46</sub> N <sub>52</sub>	2 000	0.55	0.002 8	0.000 7	0.000 1	0.010 0	0.000 9
总计					0.051 8	0.547 0	11.393 8	3.633 8

表 2 炸药所含键和基团的燃烧热  
Tab.2 Combustion heat of bonds and groups in explosives

键和基团	$-\Delta H_c/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
C—C	207.7
C—H	225.3
C=C	519.6
C—N	143.7
C—O	50.7
C—O(酸、醇、酯)	25.7
N—N	154.9
N—H	127.9
C≡C	853.1
O—H	22.9
O—O	110.4
O—NO <sub>2</sub>	-64.9

2 乳化炸药含碳组分的确定和应用

通过红外光谱分析,在几种常见的乳化炸药复合蜡的原材料中,选择并确定一种蜡下油类的混合油蜡(图 2)作为乳化炸药复合蜡的添加物。该混合油蜡为长链不饱和烃和油脂的混合物,碳原子数分布 50 ~ 65,分子量 800 ~ 1 000,含油质量分数 40% ~ 70%,且富含 C=C、C—C、C—H、C—O 等基团,具有良好的挠性和黏附性能(100 ℃时的运动黏度为 19 ~ 25 mm<sup>2</sup>/s)。使用该混合蜡油与乳化炸药复合蜡按照 5.0% ~ 25.0% (质量分数)的比例进行复配(图 3),使用表 1 中乳化炸药组分配比制备乳化炸药试样。产品实测的爆轰性能见表 3。

在试验过程中,当添加物的添加质量超过复合油相质量的 25% 时,基质的成乳性明显变差。这主要是由于添加物的加入导致复合蜡的油蜡比例发生变化,特别是长链含碳分子的引入影响了基质的成乳性。

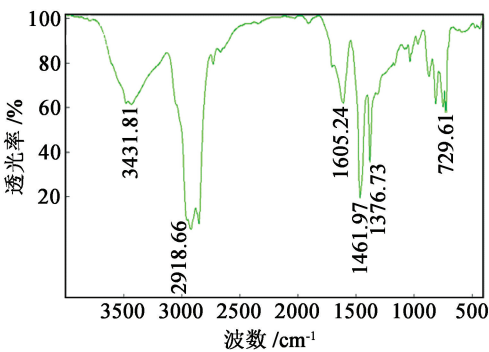
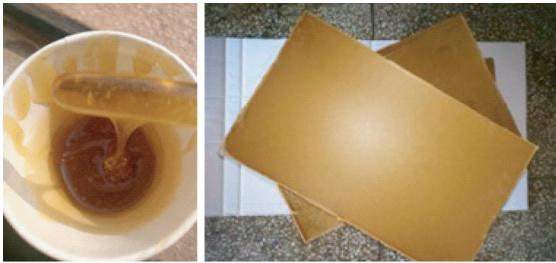


图 2 混合油蜡红外光谱图  
Fig. 2 Infrared spectrum of oil-wax mixture



(a) 液态 (b) 固态  
图 3 添加了含碳活性基团的乳化炸药复合油相  
Fig. 3 Composite oil phase of emulsion explosives added with carbonaceous active group

在后续的试验中,通过在乳化剂中添加高分子表面活性剂,以改变界面黏度和弹性,使得体系的黏度发生变化,来实现高分子长链物质的空间效应和静电效应;同时,引入表面活性引发剂,制备出复合高分子乳化剂(已申请发明专利,专利号: CN 202010575118.2)<sup>[11]</sup>,可以使添加物的质量分数提高到 40% 左右。此时,乳化炸药爆轰性能显著提高(表 4)。

由于该添加物为未经化学脱蜡的半成品,相对于乳化炸药专用复合蜡来说价格较低。如按市场价估算,使用该添加物部分代替专用复合蜡,可使乳化炸药生产成本下降 20 ~ 50 元/t,因而不失为一种经

表 3 添加含碳活性基团后的乳化炸药爆轰性能

Tab. 3 Detonation property of the emulsion explosive added with carbonaceous active group

添加质量分数/%	爆速/(m·s <sup>-1</sup> )	猛度/mm	做功能力/mL	最大殉爆距离/cm	250 ℃下保温 2 h
0.0	4 389、4 366、4 389	13.99、14.10	286、288	9.5 [3/3]	不燃不爆
5.0	4 410、4 450、4 507	14.54、14.59	288、289	10.5 [3/3]	不燃不爆
10.0	4 522、4 544、4 510	15.06、15.10	289、292	10.5 [3/3]	不燃不爆
15.0	4 660、4 709、4 659	16.33、16.29	291、293	10.5 [3/3]	不燃不爆
20.0	4 755、4 710、4 780	17.41、17.65	295、296	10.5 [3/3]	不燃不爆
25.0	4 888、4 918、4 888	17.77、18.01	300、303	10.5 [3/3]	不燃不爆

表 4 使用复合高分子乳化剂的乳化炸药储存性能

Tab. 4 Storage performance of emulsion explosive using composite polymer emulsifier

储存期/d	爆速/(m·s <sup>-1</sup> )	猛度/mm	做功能力/mL	最大殉爆距离/cm
初始	5 120,5 101,5 088	20. 19、20. 10	318、322	11. 0 [3/3]
30	5 141,5 160,5 097	20. 54、20. 39	320、324	11. 0 [3/3]
60	5 120,5 088,5 120	20. 06、19. 60	319、318	11. 0 [3/3]
90	5 105,5 050,5 088	20. 33、20. 09	318、313	10. 5 [3/3]
120	5 010,5 101,5 097	19. 61、19. 65	318、316	10. 5 [3/3]
150	5 020,4 999,5 088	20. 01、19. 45	312、313	10. 5 [3/3]
180	4 969,5 001,5 050	19. 90、19. 45	315、316	10. 5 [3/3]
360	4 828,4 802,4 888	18. 48、18. 15	302、305	10. 0 [3/3]

济实惠、简便易行的乳化炸药添加剂。

3 结论

通过对乳化炸药含碳组分的设计及应用,在乳化炸药中增加含碳活性基团和含碳键的数量,可以显著地提高炸药的爆轰性能,当添加物的质量分数由 5% 增加到 40% 时,乳化炸药的爆速、猛度、做功能力有显著的提高,其中爆速可达到 5 000 m/s 以上,猛度达到 18.0 mm 以上,做功能力达到 310 mL 以上。

在实际应用中,乳化炸药含碳组分的设计不涉及敏感性爆炸物质的添加,不改变现行工艺设备即可提高炸药的性能。

参 考 文 献

[1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社, 2008.  
WANG X G. Emulsion explosive[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

[2] 汪旭光. 氧平衡与乳化炸药的配方设计[J]. 云南冶金,1983(6):16-19.

[3] 王士芝,燕宪雨,陈龙. 油相组分对乳化炸药性能影响研究[J]. 煤矿爆破,2015(4):11-13.  
WANG S Z, YAN X Y, CHEN L. Study the components of the oil phase impact on emulsion explosive performance [J]. Coal mine blasting, 2015(4):11-13.

[4] 云主惠. 工业炸药组分的选择[J]. 爆破器材, 1984

(1):1-4.

[5] 韦秉旭,唐健军,吴雄. 乳化炸药的配方设计及 BKW 状态方程的应用[J]. 矿冶工程,2002,22(3):29-31.  
WEI B X, TANG J J, WU X. Formulation design of emulsion explosive and application of BKW state equation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22 (3):29-31.

[6] 宋锦泉,汪旭光. 乳化炸药配方优化设计原则及数学模型[J]. 有色矿冶,1999(6):1-4.

[7] 宋锦泉,汪旭光. 乳化炸药基质组分选择浅析[J]. 铜业工程,2001(2):4-6,3.  
SONG J Q, WANG X G. Analysis on emulsion basic composite selection[J]. Copper Engineering, 2001(2):4-6,3.

[8] 李莉. 乳化炸药组分快速分析法[J]. 爆破器材,1998, 27(2):9-11.  
LI L. A rapid anglysis of component of emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 1998, 27(2):9-11.

[9] 万俊华,郅冶,夏允庆. 燃烧理论基础[M]. 2 版. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2007:48-50.  
WAN J H, GAO Y, XIA Y Q. Theoretical basis of combustion[M]. 2nd ed. Harbin:Harbin Engineering University Press, 2007:48-50.

[10] DELPUECH A, CHERVILLE J. Symposium on chemical problems connected with the stability of explosives[J]. Combustion and Flame, 1976, 13(2):206-207.

[11] 彭云昆,谢元丽,董绍煜,等. 一种高性能硬态乳化炸药及其制备方法:CN202010575118. 2[P]. 2020-06-22.